高電圧放電による Fe 基非晶質合金薄帯の接合

才田 淳治[†] 田中 庸介 田中 康司

日新製鋼株式会社技術研究所塗装・複合材料研究部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 7 (1998), pp. 607-616

Joining of Fe-Base Amorphous Alloy Ribbons Using High-Voltage Discharging

Junji Saida[†], Yousuke Tanaka and Yasuji Tanaka

Organic Coating & Composite Products Department Steel & Technology Development Laboratories,
Nisshin Steel Co., Ltd., Chiba 272-0011

Amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbons were joined by high voltage discharging at various pressures and input energies. The joined alloy ribbons have a high relative density of 93 to 98%. The interface among ribbons is melted partially by discharging, where we can confirm a halo pattern without any contrast revealing the existence of a crystalline phase by a transmission electron microscope observation prepared at the input energy of $0.6 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$. Furthermore, the tensile fracture surface of the melted region has a vein pattern resulting from the final fracture process in amorphous structure, which is represented that even the melted part has an amorphous structure by re-quenching. The structure of the melted region changes to the crystalline phase with the increase of input energy. The halo pattern disappears in the melted region prepared at the input energy of $2.0 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ and the tensile fracture surface shows a shell pattern revealing the embrittlement by the crystallization. The crystallization process proceeds through a metastable phase which is a mixture of MS-I and MS-II phases above the input energy of $1.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$. These two metastable phases are corresponding to a bcc structure and a complex ordered structure containing a large amount of metalloids. The DC soft magnetic properties and core loss at 60 Hz deteriorate drastically with the increase of input energy above $1.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, which is mainly due to the increase of hysteresis loss by joining of high voltage discharging under the applied pressure.

(Received December 16, 1997; In Final Form April 9, 1998)

Keywords: high-voltage discharge consolidation, iron-base amorphous alloy ribbon, joining, amorphous structure, thermal property, magnetic property, core loss

I. 緒 言

近年、急冷による組織の非晶質化や超微細化、さらにメカニカルアロイング(MA)法による微細分散および組織の超微細化によって磁氣的、機械的特性や耐食性などの材料特性の向上を目的とした研究が盛んに行われている⁽¹⁾。中でも非晶質合金は、優れた磁気特性、耐食性、機械的特性等を有しており、軟磁気特性を利用した分野では工業化されている。これら非晶質合金は熱的に不安定であるので、その成形には、これまで粉末を固化することが有効であるとされてきた⁽²⁾。しかし、非晶質合金を粉末化することにより上記の優れた特性が失われることが多く、また固化成形方法も多くの問題点があり、その優れた特性を活かすことは困難であった⁽³⁾⁽⁴⁾。一方、非晶質合金薄帯の積層によるバルク化は、薄帯間の強固な接合が達成されないため厚さ $200 \mu\text{m}$ 程度が限界である⁽⁵⁾。著者らは、高電圧、大電流パルスを極短時間印加することにより、試料を高温に長時間保持することなく固化成形

が可能な高電圧放電焼結法(Electro-Discharge Compaction, EDC法)⁽⁶⁾⁽⁷⁾に注目し、これを非晶質合金薄帯の接合に応用することによって、もとの薄帯の100倍程度の厚さをもつ高密度バルク接合体を作製できることを明らかにした。本報告は、接合方法を概説し、接合条件による影響および得られた接合体の基本特性を調査し、接合挙動を考察した結果を述べる。

II. 実 験 方 法

本接合には、厚さ約 $25 \mu\text{m}$ の $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶質合金薄帯を打ち抜き加工することにより、外径 10 mm 、内径 6 mm のリング状試片を作製し、これを約100枚(試料質量で 0.65 g)重ねたものを用いた。Table 1には本実験に用いた非晶質合金薄帯の物理的・機械的特性のカタログ値および実測値をまとめている。

本実験に用いた装置の概略図および成形型を Fig. 1に示す。装置は、高圧電源によってコンデンサーに充電したエネルギーを真空イオンスイッチを介して、加圧した試料に放電させることができるようになっている。成形型は積層した薄

[†] 現在：科学技術振興事業団(Present address: Japan Science and Technology Corporation (JST))

Table 1 Physical properties of amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy ribbon.

Saturation magnetization B_s (T)	Coercive force H_c (A·m ⁻¹)	Maximum permeability μ_m	Magnetostriction λ (10 ⁻⁶)	Curie temp. (K)	Crystallization temp. (K)	Density (Mg·m ⁻³)	Vickers hardness (Hv)	Surface roughness R_a (μm)
1.56	2.39	600,000	27	688	823	7.18	860	0.28

Fig. 1 Schematic diagram to illustrate a high voltage discharge compaction system (a) and a cross-sectional view of the die (b).

帯の上下に工具鋼製の電極を置き、周囲を部分安定化ジルコニアで絶縁した構造を有している。接合はリング状試片を種々の圧力で加圧した後、所定量のエネルギーを放電させることにより行った。なお本装置に用いたコンデンサーの容量は 500 μF で、充電電圧は 1~4 kV である。放電時の電流、電圧はそれぞれ大電流プローブおよび高電圧プローブで測定した。

得られた接合体の構造解析は Cu-Kα を線源とする X 線回折で、熱的性質は昇温速度 0.33 K·s⁻¹ の示差走査熱量計 (DSC) で測定した。組織は光学顕微鏡、走査電子顕微鏡および透過電子顕微鏡で観察し、密度は純水を用いたアルキメデス法で測定した。断面組成分析は X 線マイクロアナライザー (EPMA) で行った。接合体の直流磁気特性は B-H アナライザーを用い、印加磁場 400 A·m⁻¹ で測定した。また、鉄損は高周波磁気測定装置を用い、周波数を 60 Hz とし、磁束密度を最大 1.4 T まで変化させて測定した。

III. 実験結果

1. 接合に用いた放電波形

Fig. 2 は、4 kJ の充電エネルギーで放電した時の電流、電圧波形とそれらの積で表される電力波形を示している。なお、この場合の積層体の電気抵抗は 10⁻³ Ω であり、電流、電圧および電力波形は Fig. 1(a) の回路で反時計方向に電気が流れた場合を正側に、時計方向に流れた場合を負側に示している。本放電は交流の減衰波形を示しており、最大電圧は約 800 V、最大電流は約 60 kA である。またエネルギーの放電時間はおよそ 400 μs と非常に短い時間で終了している。電流と電圧の積から求めた電力波形から、そのピーク値は約 40 MW にも達していることがわかる。この電力波形には、200 μs の間に 2 つの大きなピークが存在しており、それ以後は小さいピークが認められているだけである。したがって、実質的なエネルギー投入はおよそ 200 μs の間に終了していることがわかる。図中の矢印で示した 2 点間の電力の時間積分値 (実際に回路を流れた電気エネルギーで、投入エネルギー量に相当) は 3.5 kJ である。なお充電エネルギー量と投入エネルギー量の差異は、コンデンサーに残存するエネルギーや放電回路中のロスと考えられ、その割合は初期充電エネルギーのおよそ 10% 程度である。このロスの割合は、充電エネルギー量によらずほぼ一定であることが実験によりわかったので、以下の記述においては次式で示す試料の単位重量あたりの充電エネルギー量を投入エネルギーで表示する。

$$E = CV^2/2W \quad (1)$$

ここで、 E は投入エネルギー、 C はコンデンサー容量、 V

Fig. 2 Discharging curves of voltage, current and electric power versus time. The discharge energy is 4 kJ.

は充電電圧, W は試料質量をそれぞれ表している。

これらの結果から, 本接合方法は大きなエネルギーを極短時間試料に印加できる特徴を有し, これにより試料の高温, 長時間加熱を抑制できることが期待される。

2. 接合体の構造および組織

Fig. 3 は圧力を 100 MPa とし, 投入エネルギーを 0.6~2.9 kJ·g⁻¹ まで変化させて作製した接合体の X 線回折パターンである。なお図中の Ribbon と表示されているのは未接合材の結果である。いずれの試料においても非晶質構造に特徴的な $2\theta=45^\circ$ 付近のブロードなピーク(ハローピーク)が認められ, また結晶相の存在に起因する鋭いピークも現れていないことがわかる。これらはすべて未接合材のピークとも酷似しており, X 線回折パターンからはマクロ的な構造の大きな変化はないと考えられる。また圧力が 100~800 MPa の範囲で接合体を作製した結果, 構造の変化に対する影響は認められなかった。

Fig. 4 は圧力 200 MPa, 投入エネルギー 0.9 kJ·g⁻¹ で作製した接合体の断面光学顕微鏡観察結果を示している。なお本組織はナイトールによるエッチングを行っている。本図から, 非晶質合金薄帯が高密度に積層されており, また積層した非晶質合金薄帯の界面が部分的に消失し, 接合していることがわかる。この部分では上下の薄帯が完全に接合しており, しかも結晶相の存在を示すコントラストも現れていないことから, 熔融接合によっても非晶質構造が維持されている

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of joined amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbons prepared at different input energies.

と考えられる。この接合部を走査電子顕微鏡で観察した結果が Fig. 5 である。光学顕微鏡観察結果と同様に, 接合部においては上下の薄帯間の界面は完全に消失して一体化しており, また熔融接合による体積変化が起きたことを示唆する微小空孔も観察される。この接合部近傍においても熔融時の熱影響による微細結晶相の存在を示すようなコントラストおよび凹凸は現れていないことが確認されるので, 接合部および非接合部ともにマクロ的な非晶質構造の破壊は起きていないものと考えられる。

3. 圧力および投入エネルギーと接合体の相対密度の関係

Fig. 6 は, 接合体の相対密度と圧力および投入エネルギーの関係を調べたものである。本方法で得られた接合体は 93%以上の相対密度が得られ, 最高で 98%であった。これは市販の積層や巻き回しコアの相対密度(占積率)である 75~85%と比較すると⁽⁸⁾, 最大 20%以上も向上している。また, 本図から, 接合体の相対密度は必ずしも圧力の増大に伴って増加するという傾向にはないことがわかる。これ

Fig. 4 Optical micrograph showing microstructure of the cross-section of joined amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbon prepared at 200 MPa-0.9 kJ·g⁻¹.

Fig. 5 Scanning electron micrograph showing microstructure of the cross-section of joined amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbons prepared at 200 MPa-0.9 kJ·g⁻¹.

Fig. 6 Change in the relative density of joined amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbons with pressure and input energy.

は、圧力が大きくなると積層した薄帯間の電気抵抗が小さくなる結果、接合時の発熱量が減少するためであると考えられる。投入エネルギー量についても同様に、相対密度に対する影響は小さい。その原因として投入エネルギーが大きくなると薄帯の溶融が顕著になることにより、接合体内部に空孔が生じるためであると考えられる。本実験から、圧力 100～150 MPa の範囲において高い相対密度の接合体を作製できる領域が広く、この領域では投入エネルギー $0.4 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上で 95～97% の相対密度を有していることが明らかになった。

4. 接合体の熱的安定性

Fig. 7 は圧力 100 MPa で投入エネルギーを $0.6 \sim 2.9 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ の範囲で変化させた時の DSC 曲線の変化を示している。なお Ribbon と表示しているものは未接合材の測定結果である。本合金は、798 K 付近と 828 K 付近にそれぞれ発熱ピークを有し、低温の発熱ピークは bcc 相の析出を、高温のピークは化合物相の析出をそれぞれ表している⁽⁹⁾。投入エネルギーが増大しても発熱ピークの形状は変化しないが、投入エネルギーが $1.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ を超えると 2 つのピークはともに小さくなる傾向を示す。低温側の発熱ピークの開始温度を結晶化開始温度 (T_x) とし、2 つの発熱ピークの和を結晶化にともなう発熱量 (ΔH_x) として、その変化を示した結果が Fig. 8 である。この図から投入エネルギー量による T_x の変化はほとんど認められないことがわかる。一方、 ΔH_x は投入エネルギーが $1.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下では未接合材とほとんど差異がなく、約 $160 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ であるのに対し、これ以上のエネルギーでは ΔH_x が急激に減少し、結晶化が進行していることを示している。したがって、熱分析結果から判断すると、非晶質構造を維持したままでの接合は、投入エネルギーを $1.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下とすることが必要であると結論される。

Fig. 7 Differential scanning calorimetry curves of joined amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbons with various input energies.

Fig. 8 Change in the crystallization temperature (T_x) and the heat of crystallization (ΔH_x) as a function of input energy for joined amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbons.

5. 接合体の磁気特性

Fig. 9 は 100 MPa の圧力で接合した試料の投入エネルギーと保磁力および $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ の磁化 B_{400} の関係を調べた結果である。なお、本試料は接合後、無磁場、真空中の雰囲気中で 683 K・5.4 ks の熱処理を行っている。接合体は、およそ $2 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下の投入エネルギーでは保磁力に大きな差はなく、約 $7 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ である。しかしこの範囲でも、未接合材

(投入エネルギー: $0 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$)の保磁力は $5.2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ であり, 30%程度の増大が認められる. また, 保磁力は投入エネルギーが $2 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ を超えると急激に増大する傾向を示す.

B_{400} は投入エネルギーの増大につれてほぼ単調に減少する傾向が認められるが, 特に投入エネルギーが $1.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ を超えると減少が著しくなることがわかる. 未接合材と同等の B_{400} を示す投入エネルギーの領域は, ほぼ $1.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下である.

Fig. 9 Change in the coercive force and magnetization at $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ (B_{400}) as a function of input energy for joined amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbons.

Fig. 10 Change in the core loss at $60 \text{ Hz} \cdot 1.3 \text{ T}$ as a function of input energy for joined amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbons.

下である. これら直流磁気特性の変化は, 接合時の歪みの導入の他に構造緩和や微細結晶の析出といった要因が考えられるが, これについては後述する.

Fig. 10 は, 投入エネルギーと $60 \text{ Hz} \cdot 1.3 \text{ T}$ での鉄損の関係をまとめたものである. 鉄損は投入エネルギーの増大とともにほぼ直線的に増加することがわかる. 接合体の内, 最も低い投入エネルギーの試料の鉄損は約 $0.45 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ であり, 未接合材の鉄損である約 $0.30 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ と比べてもかなり大きいことが指摘される. このような接合による鉄損の増大には, Fig. 9 から示されるように, 接合過程における加工および熱歪みの蓄積による直流磁気特性の劣化に起因するヒステリシス損の増大と, 接合によってコアの内部抵抗が減少したことによる渦電流損の増大の 2 つが考えられる.

IV. 考 察

1. 接合挙動および接合界面の状態

既に述べたように, 断面観察結果から放電によって部分的な熔融が起きて接合が達成されていることが明らかである. この接合部分は薄帯の表面にほぼ均一に分布しており, またこれ以外の部分では接合前の非晶質合金薄帯の表面状態と変化なく, 熱履歴等は認められない. したがって, 本方法による接合体は積層された薄帯間で部分的に熔融接合しているという特異な接合形態を有していることが明らかになった. 以下, その接合部の破断組織および微細組織を観察した結果を述べ, あわせて接合挙動について考察する.

Fig. 11 は, DSC 分析結果からほとんど結晶化が起きていないと考えられる $100 \text{ MPa} \cdot 0.6 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ で作製した接合体 ((a)~(c))と発熱ピークの減少が認められ結晶化が示唆された $100 \text{ MPa} \cdot 2.0 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ で作製した接合体 ((d)~(f))の接合部の破断面の走査電子顕微鏡観察結果である. (a)および(d)の全体写真から, 光学顕微鏡および断面走査電子顕微鏡観察結果と一致する直径 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の熔融部が点状に分布している様子がわかる. またこれ以外の部分では未接合材の表面と差異がないことも確認できる. 投入エネルギー $0.6 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ の(b)および(c)の拡大写真から, 接合部の破断面には白く線状につながった非晶質構造特有の変形様式である脈状組織 (Vein pattern) が現れている⁽¹⁰⁾. しかしながら, 線状の脈状組織の間に部分的に微細な凹凸のあるディンプル状の模様もわずかに認められる. これは, 介在物やボイドあるいは微細結晶相の存在によって変形初期に発生したクラックが連結した結果生じると考えられており⁽¹¹⁾, 接合部にはこれらがわずかに存在していることが示唆される. このような欠陥は, 薄帯表面に存在していた酸化皮膜が熔融部に巻き込まれたか, 熔融による体積収縮および熱履歴によるオーダリング等の影響が考えられる. 一方, 投入エネルギー $2.0 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ で作製した試料の拡大写真(e)および(f)には脈状組織は認められず, 割れが間欠的に伝播したと考えられる非常に微細な shell 模様が見られる. これは準安定結晶相である

Fig. 11 Scanning electron micrographs showing the topography on tensile fracture surfaces of joined amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbons prepared at 100 MPa-0.6 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ (a)-(c) and 100 MPa-2.0 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ (d)-(f).

MS-I 相あるいは bcc 相が析出し、脆化した場合の破面と酷似している⁽¹¹⁾。

Fig. 12 は、圧力 100 MPa とし、投入エネルギーが 0.6 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ (a), 2.0 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ (b) および 2.9 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ (c) で作製した試料の接合部を透過電子顕微鏡で観察した明視野像を示している。なお明視野像の一部に斜めに模様が見られるのは、試料加工時に起きたものである。また各明視野像には、薄帯部分と接合部の電子線回折結果もあわせて示している。これらの測定部位は(a)~(c)に図示している。(a)~(c)の各明視野像からは、非晶質合金薄帯の間で溶融した接合部が明瞭に観察される。この内、破断組織等の結果から非晶質相の存在が示唆された投入エネルギー 0.6 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ (a)の接合部には凹凸によるコントラストは認められるが、結晶相の存在を示す組織は現れていない。さらに接合部の電子線回折は非晶質構造特有のハローリングを呈している。以上の結果から、溶融が起きた接合部においては、非晶質構造に由来する粘性流動変形が認められ、さらに透過電子顕微鏡観察からも非晶質構造が確認されたため、ほぼ完全に非晶質構造が維

持されているものと考えられる。なお、接合部両端の非晶質合金薄帯の電子線回折にも明瞭なハローリングが観察され、熱影響による結晶化等はないことも明らかとなった。この原因として放電時間が 400 μs と非常に短い結果、溶融部分以外への熱影響が少なく、また溶融部分でも放電後再急冷されるため、構成元素の拡散による結晶化の前にガラス遷移温度以下に冷却され、再び非晶質構造を形成したものと考えられる。これに対し、(b)および(c)の接合部の電子線回折結果ではハローパターンが消失し、微細結晶析出に対応するパターンが認められる。この内、(b)の投入エネルギーが 2.0 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ のパターンでは結晶相の析出に対応する明確なスポットは現れていないが、これはエネルギー量が少ない上に投入時間が短く、十分な結晶成長が起きていないことが原因であると考えられる。一方、(c)の投入エネルギーが 2.9 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ のパターンでは、面間隔が、0.334, 0.284, 0.254, 0.195, 0.166 nm に対応するリング状スポットが認められ、これらは Fe_3Si , Fe_3B , bcc-Fe の析出を示していると推定される。なお、析出物は非晶質相中に粒径数 nm 程度の非常に微細な

Fig. 12 Bright-field electron images and selected area diffraction patterns of joined amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbons prepared at 100 MPa-0.6 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ (a), 100 MPa-2.0 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ (b) and 100 MPa-2.9 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ (c), respectively.

状態であると推測されるが、本観察では明確には確認できなかった。また、上記の析出物は、bcc 構造を有する準安定相である MS-I 相と $\text{Fe}_3(\text{Si}, \text{B})$ 型の析出相である MS-II 相⁽¹²⁾との混相状態と判断され、投入エネルギー量が 2.0 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ では、これらの微細結晶相の析出がほぼ同時に起きていることがわかった。さらに、接合部に結晶相の存在が認められたこれら 2 種類の投入エネルギーで接合した試料のいずれについても、接合部以外にはハローリングが観察され、非晶質構造を有していることも確認される。

Fig. 13 は、200 MPa-0.9 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ で接合した接合体断面の EPMA による組成分析結果である。2 次電子線像は、Fig. 4 で明らかになった組織に対応して、非晶質合金薄帯の

一部が熔融接合したことを示す境界の消失部分が現れている。この部分では薄帯の積層界面に認められる酸素の濃度も低く、接合部は表面酸化皮膜が破壊された良好な状態を有していることがわかる。このような表面酸化皮膜の破壊は、高電圧、大電流パルスの極短時間放電による粉末焼結の場合にも確認されており⁽¹³⁾、本方法の優位性を示すものとして特筆される。

これらの結果から、接合のメカニズムを考察した結果が Fig. 14 である。放電による接合では薄帯界面が均一かつ全体に発熱し溶着するのではなく、薄帯間で接触抵抗が発生する薄帯周辺部や薄帯表面の凸部が放電によって集中的に発熱、溶着した結果接合が達成されるものと考えられる。

Fig. 13 SEM micrograph (SEI) and X-ray image photographs for joined amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbons prepared at 200 MPa-0.9 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$.

Fig. 14 Schematic illustrations of the mechanism of joining for the high voltage discharge method.

2. 接合エネルギーと接合部の結晶化挙動の関係

Fig. 8 の熱分析結果から、投入エネルギーが $1.5 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ を超えると結晶化と考えられる挙動が認められたが、この場合の結晶化は透過電子顕微鏡観察の結果、熔融接合部に限られることが明らかとなった。以下では、従来考えられた結晶化過程をもとに、熱分析および磁気特性のデータおよび種々の分析結果から投入エネルギーと結晶化過程の関係を考察した結果を述べる。

Fig. 15 Change in the heat of crystallization (ΔH_{x1} and ΔH_{x2}) as a function of input energy for joined amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbons. ΔH_{x1} and ΔH_{x2} are the heats of crystallization obtained from the first and second exothermic peaks on the DSC curves, respectively.

Fig. 15 は、Fig. 7 の DSC 曲線から観察される 2 つのピークの内、低温側の発熱量を ΔH_{x1} 、高温側の発熱量を ΔH_{x2} として、それぞれの投入エネルギーに対する変化を示したものである。一般にこの半金属濃度の合金の結晶化過程は次のように考えられている⁽¹⁴⁾。

Am : 非晶質相
MS-I : 準安定結晶相 (bcc 相)
MS-II : 準安定結晶相 ($\text{Fe}_3(\text{Si}, \text{B})$ 相)
ST : 安定相

ここで、 ΔH_{x1} は MS-I 相の析出を、 ΔH_{x2} は MS-II 相の析出にそれぞれ対応している。投入エネルギーが $1.5 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ までは ΔH_{x1} および ΔH_{x2} は未接合材と差異はなく、熔融接合部においても結晶化はほとんど起きていないと考えられる。しかし、これ以上の投入エネルギーでは、 ΔH_{x1} と ΔH_{x2} はともに減少を始めており、熔融接合部は、低温析出相である MS-I 相と高温析出相である MS-II 相の析出が同時に起こっていると考えられることが特徴的である。これは Fig. 12 の透過電子顕微鏡による微細組織観察結果からも示唆される。この両者の析出割合はほとんど同じか、わずかに MS-I 相の析出が多くなっている。これは MS-I 相の析出温度が、静的な熱処理の場合で MS-II 相の析出温度よりも約 50 K 低く、析出のための拡散が速いためであると考えられる⁽¹¹⁾。

したがって、熔融接合部の結晶化挙動は次のようになる。

Am : 非晶質相

MS-I : 準安定結晶相 (bcc 相)

MS-II : 準安定結晶相 ($\text{Fe}_3(\text{Si}, \text{B})$ 相)

ST : 安定相

ここで, Stage-1 への遷移は投入エネルギー $1.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上で起こると考えられる。

以上の結果をまとめると, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金の接合においては, 投入エネルギーが $1.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下では溶融接合部においても非晶質構造がほぼ維持されているが, 投入エネルギー $1.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上では bcc 相と化合物相がほぼ同時に析出するものと結論される。

3. 接合体の磁気特性の評価

Fig. 9 の直流磁気特性の結果から, 接合によって保磁力の増大が起きることがわかった。しかしながら鉄損の増大には, ヒステリシス損の増大と内部抵抗の減少による渦電流損失の増大の 2 つを考慮する必要がある。Fig. 16 は, 60 Hz-0.8 T で測定した鉄損をヒステリシス損と渦電流損失に分解し, それぞれ投入エネルギーとの関係を調べた結果である。この結果から, 鉄損の増大に対しては, ヒステリシス損の増大が支配的で, 渦電流損失の増大が占める割合は少ないことがわかる。例えば, 投入エネルギーが $2.4 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ の場合, 接合による内部抵抗低下によって起こる渦電流損失の増大は, 鉄損 (P) の増大分の 25% 程度であると見積もることができる。このような傾向は, 同じ組成の非晶質合金薄帯を熱圧着した

Fig. 16 Change in the core loss (P), hysteresis loss (P_h) and eddy current loss (P_e) at 60 Hz-0.8 T as a function of input energy for joined amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbons.

場合と逆であり, 接合時の歪みの低減および接合体の熱処理条件の改善によって, 鉄損をさらに低減できる可能性を示すものとして注目される。なお, 接合後の渦電流損 (P_e) は未接合材のそれに比べて 5 倍以上増大しているが, 理想的に薄帯界面すべてが接合した場合の増大に比べると非常に少ない。この原因は, 本接合が既述したように薄帯間に点状に溶融接合したもので, 接合部以外の表面状態は変化しておらず, 表面に SiO_2 や B_2O_3 またはそれらの複合酸化皮膜が存在するために絶縁効果があるためであると考えられる⁽¹⁵⁾。一方, ヒステリシス損 (P_h) の増大は, 投入エネルギーが約 $1.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下の比較的低い領域では接合による内部歪みの増大が寄与し, それ以上の高エネルギー領域では微細結晶の析出による相変態によるものと考えられる。

Fig. 17 は, 200 MPa-0.9 $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ で接合した試料 (EDC と表示) の鉄損と印加磁場の関係を示したものである。なお, 本図には比較材として, ◇で示す未接合材 (Ribbon と表示), △で示す同じ組成の非晶質合金薄帯のトロイダルコア (Toroidal core と表示), *で示す同じ組成の非晶質合金の熱圧着材 ($\text{POWERCORE}^{\text{TM}}$ と表示, ただし板厚 125 μm) および□で示す 3% ケイ素鋼板 (板厚 0.22 mm) についての実測値ならびに文献値もあわせて示している⁽¹⁶⁾。これらの結果から, 本接合体は印加磁場 1.4 T 以下の領域で鉄損が優れて

Fig. 17 Comparison of core losses for various magnetic inductions measured at 60 Hz of joined amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbons prepared at 200 MPa-0.9 $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbon, toroidal core using amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy ribbon, consolidated amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy strip ($\text{POWERCORE}^{\text{TM}}$) and 3% Si-steel with 0.22 mm thick⁽¹⁶⁾.

いることがわかる。また非晶質合金間での比較では、接合体は未接合材よりもやや鉄損の増大が生じているが、その原因については既述した。またトロイダルコアおよび熱圧着材は、いずれも本接合体よりも優れた鉄損を示している。これは、トロイダルコアは加工による歪みが少ない上、薄帯間の絶縁皮膜処理や磁場中焼鈍といった処理をしているためであると考えられる。また熱圧着材は、本接合体に比べて板厚が20分の1～30分の1しかないため単純な比較はできないが、良好な鉄損を示しており、これは非晶質合金薄帯表面の酸化皮膜が残存した状態で圧着された結果、渦電流損失が少ないことや熱処理等の違いによるものと推測される。しかしながら、本接合体は接合による渦電流損の増大ならびに歪みの導入といった影響が予想されるにも関わらず、鉄損の増加量は比較的小さく、ケイ素鋼板より優れた鉄損を示すことは特筆される。今後、接合条件および熱処理条件を検討することにより、さらなる特性改善が期待される。

以上の結果をまとめると、本接合体は、投入エネルギーの増大によってヒステリシス損および渦電流損の両方が増大することがわかった。しかし、鉄損増大に対する寄与はヒステリシス損の方が大きいことがわかった。ヒステリシス損の増大は、投入エネルギーがおおよそ $1.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下の領域では接合により歪みの導入が、それ以上の領域では微細結晶相の析出による相変態によるものと推定される。また渦電流損失は薄帯界面が全面にわたって接合した場合と比較してはるかに小さく、本接合の特異な形態の効果によるものと考えられる。

V. 結 論

高電圧放電接合法により、 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶質合金薄帯を接合し、以下のような結果を得た。

(1) 本方法により93～98%の相対密度を有する高密度接合体を作製できた。

(2) 投入エネルギー $0.6 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ で作製した試料の接合部の破断面は非晶質構造特有の脈状組織が認められ、さらに透過電子顕微鏡観察からも非晶質構造が確認された。一方、

$2.0 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ の試料の破断面には脆性破壊を示す shell 模様が認められ、微細結晶相の析出も確認された。

(3) 投入エネルギーが $1.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下では、接合部においても非晶質構造がほぼ完全に維持されており、それ以上のエネルギーで bcc 相と化合物相がほぼ同時に析出することがわかった。

(4) 直流軟磁気特性は投入エネルギーが $1.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ を超えると顕著に劣化することがわかった。また、60 Hz での鉄損も同様の傾向を示した。鉄損の増大は、渦電流損の増大よりもヒステリシス損の増大の方が支配的であった。したがって今後、接合条件や接合後の熱処理等の検討により、特性がさらに改善できるものと考えられる。

(5) 本接合方法は熱影響を抑制することができるため、非晶質合金の成形に有効であると結論される。

文 献

- (1) 例えば、井上明久：日本金属学会会報，8(1995)，934。
- (2) 例えば、K. Ohtera, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., **A134**(1991)，1212。
- (3) R. Hasegawa, R. E. Hathaway and C. F. Chang: J. Appl. Phys., **57**(1985)，3566。
- (4) T. Aoki, Y. Toda, K. Fukamichi and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU., **A-33**(1986)，149。
- (5) R. Hasegawa：日本応用磁気学会誌，**12**(1988)，30。
- (6) D. K. Kim and K. Okazaki: Mater. Sci. Forum, **88-90**(1992)，553。
- (7) 才田淳治，泉谷謙二郎，田中康司：日本金属学会誌，**60**(1996)，1200。
- (8) H. W. Ng, R. Hasegawa, A. C. Lee and L. A. Lowdermilk: Proc. IEEE, **79**(1991)，1608。
- (9) 増本 健：アモルファス金属の基礎，オーム社，(1982)，91。
- (10) H. J. Leamy, H. S. Chen and T. T. Wang: Met. Trans., **3**(1972)，699。
- (11) 井上明久，増本 健，木村久道：日本金属学会誌，**42**(1978)，304。
- (12) 増本 健，井上明久，木村久道：日本金属学会誌，**41**(1977)，730。
- (13) D. K. Kim, H. R. Pak and K. Okazaki: Mater. Sci. and Eng., **A104**(1988)，191。
- (14) 井上明久，増本 健，菊地紀雄，峯村哲郎：日本金属学会誌，**42**(1978)，294。
- (15) R. Raybould and A. C. Diebold: J. Mater. Sci., **21**(1986)，193。
- (16) E. M. Norin: Proc. ASM Symp. *Soft and Hard Magnetic Materials with Applications*, American Society of Metals, Lake Buena Vista, FL, (1986), p. 21。